

明細書

エポキシ樹脂組成物及び耐熱性積層シートの製造方法

技術分野

本発明は、ポリアミンホウ酸塩を含有するエポキシ樹脂組成物及びそれを用いる耐熱性積層シートの製造方法に関する。

背景技術

モノアミン、ジアミンなどのアミン化合物とホウ酸との反応生成物は古くから研究されている（特公昭54-4377号公報および特開平4-338355号公報参照）。これらの文献では、アミン化合物とホウ酸とを反応させて得られる水溶液を、そのままラテックスの凝固剤あるいは α -アルキルアクリレインの製造用触媒として用いている。また、最近では、セメント組成物の成分として用いる例が報告されている（特表2003-504294号公報及びU.S.P. 6,133,347号明細書参照）。

一方、各種産業分野で使われているエポキシ樹脂に対して、耐熱性への要求がますます厳しいものになりつつある。耐熱性を向上させる有力手段の一つに硬化剤の選択がある。エポキシ樹脂用硬化剤としては、アミン化合物が最も広く使用されている。しかし、アミン系硬化剤を用いた樹脂硬化物のガラス転移温度（T_g）は高くても150°C前後であり、耐熱性は充分とは言えない。また、アミン化合物の多くは刺激臭があり、取扱上に安全性の問題がある。

エポキシ樹脂に硬化剤としてアミン化合物を使用する場合、ホウ酸を硬化抑制剤などの添加剤として併用することが、特開平4-227924号公報、U.S.P. 5,169,473号明細書及びW003/037985公報などにより知られている。これらの場合には、アミン化合物に毒性があったり、その種類によっては臭気が強く取扱いが面倒である、という問題がある。また、添加するホウ酸の量が少ない場合には、得られる硬化物の耐熱性が十分でなく、一方、ホウ酸量を多くすると、保存安定性に劣ったり、得られる硬化物に低温度のT_gを与える、例えば

107°Cにtan δのサブピークが観測され、硬化物の特性に悪影響を与えることになる。

又、エポキシ樹脂に有機リン系化合物の硬化剤及び硬化促進剤としてモノアミンボレートを併用した組成物を用いた積層板の製法が報告されている(USP 3 738862号明細書参照)。しかし、使用されるモノアミンボレートが硬化剤として作用しないため、得られる硬化物の耐熱性が大きく向上されることはない。

更に、エポキシ樹脂に硬化剤としてフェノールノボラック樹脂及び硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレートを含有するテープキャリアパッケージの封止剤が知られている(特開平11-343392号公報参照)。ここで使用される2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレートは、テトラフェニルボレートが酸素原子を介在せずにホウ素原子とフェニル基と結合したものであり、組成物の硬化物に対して耐熱性の向上に寄与するものでない。

発明の開示

本発明者等は、前記目的を達成すべく、銳意検討を重ねた結果、ポリアミン系化合物と安価なホウ酸又はホウ酸エステルとを反応させて得られるポリアミンホウ酸塩をエポキシ樹脂用硬化剤として用いることにより、ホウ酸塩基が分子レベルでエポキシ樹脂に導入され、高い耐熱性、即ち高いガラス転移温度を有する硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤として、分子中にアミノ基およびイミノ基のいずれか1個以上を有するポリアミン系化合物(A)と下記一般式(1)で表わされるホウ酸系化合物(B)とから得られるポリアミンホウ酸塩と、を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物に関する。



(式中、nは0~3までの整数、RはC_mH_{2m+1}のアルキル基であり、mは1~10の整数を表す。)

図面の簡単な説明

図1は、実施例1及び比較例1で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

図2は、実施例1.2で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率(E')と $\tan \delta$ の温度分散を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な例について説明する。ただし、本発明は以下の各例に限定されるものではなく、例えばこれら例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明の目的は、高いガラス転移温度(T_g)を有する硬化物が得られ、且つ刺激臭が抑制されて、取り扱いやすい耐熱性や難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記樹脂組成物を用いた、特に銅張積層板に有用な耐熱性積層シートの製造方法を提供することにある。すなわち、本発明は、耐熱性基材シートに上記樹脂組成物の未硬化塗膜層を設けた後、重ね合わせた基材シートを加熱圧着してから未硬化塗膜層を硬化させることからなる、銅張積層板として有用な耐熱性積層シートの製造方法にも関する。

本発明におけるエポキシ樹脂としては、1分子内に平均2個以上のエポキシ基を有する慣用のエポキシ樹脂であり、その種類は特に限定されない。例えば、次に掲げる各種のエポキシ樹脂を単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

(1) フェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂:

ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラブロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタン、フェニールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

(2) アルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂:

(a) ピスフェノール-A、ピスフェノール-F、テトラプロモピスフェノール-A、テトラフェニロールエタンなどのフェノール化合物とアルキレンオキサイドとの付加反応により得られるポリオール、又は水添ピスフェノールAなどのポリオールと、(b) エピクロルヒドリンとの反応により得られるアルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

(3) グリシジルエステル型エポキシ樹脂:

ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のジグリシジルエステル型エポキシ樹脂。

(4) グリシジルアミン型エポキシ樹脂:

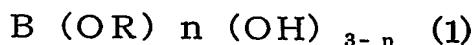
1,3-ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーパラアミノフェノール等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂。

(5) 混合型エポキシ樹脂:

アミノフェノール又はオキシ安息香酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、シクロペタジエンやジシクロペンタジエン骨格を有する脂環式型エポキシ樹脂、臭素化工エポキシ樹脂等の混合型エポキシ樹脂。

本発明に於いて、エポキシ樹脂組成物の硬化物が充分高いガラス転移温度と優れた力学物性を獲得する為には、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、好ましくは100～1000であり、より好ましくは110～800であり、特に好ましくは120～500である。

本発明においてエポキシ樹脂用硬化剤として用いられるポリアミンホウ酸塩は、分子中にアミノ基およびイミノ基のいずれか1個以上を有するポリアミン系化合物(A)と、一般式(1)で表わされるホウ酸系化合物(B)と、から得られるものである。



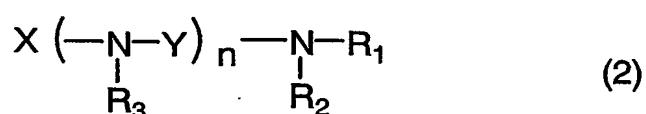
(式中、nは0～3までの整数、RはC_mH_{2m+1}のアルキル基であり、mは1～10の整数を表す。)

例えば、ポリアミンホウ酸塩は、溶媒または水の中でポリアミン系化合物(A)とホウ酸系化合物(B)とを反応させて得られた反応生成物から溶媒を除去し、

場合によっては分離、精製を行い、アミン刺激臭のない粉末状のポリアミンホウ酸塩として得ることができる。

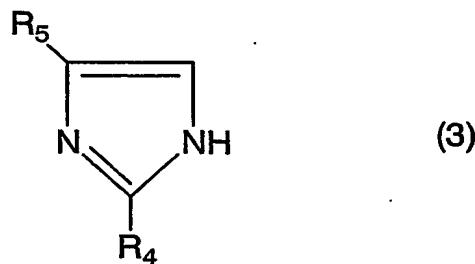
本発明で用いられるポリアミン系化合物（A）としては、エポキシ樹脂を硬化することができる、分子中にアミノ基およびイミノ基のいずれか1個以上を有するポリアミン化合物が用いられる。分子中にアミノ基およびイミノ基のいずれか1個以上を有するとは、ポリアミン系化合物が、分子中に1つ以上のアミノ基および1つ以上のイミノ基のどちらか、あるいは両方を、含み得るものであって、かつ含まれる基が一種類以上であってよいこと、を示すものである。このようなポリアミン系化合物は、好ましくは脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンおよび脂環族ポリアミンであり、分子中にニトリロ基を有するものであってもよい。

用いられる代表的なポリアミン系化合物（A）の一般式を、次式に示す。



一般式（2）における R_1 、 R_2 、 R_3 は、水素、炭素原子1～20を有するアルキル基、炭素原子1～20を有するアルカノール基を表す。 X は、水素、炭素原子1～20を有するアルキル基、炭素原子1～20を有するアルカノール基、または炭素原子2～50を有するオキシアルキレン基のいずれかを表す。但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び X のうちの少なくとも1個は水素である。また Y はフェニル基、炭素原子2～50を有するアルキレンまたはアルキレンエーテル基を表し、 n は1～5の整数を表す。

また、ポリアミン系化合物（A）として一般式（3）に示すイミダゾール化合物も挙げられる。



一般式(3)中、R₄はメチル、エチル、イソプロピル、炭素数1~11のアルキル、炭素数1~7のアルキル、フェニルなどを表し、R₅は水素、メチルなどを表す。

具体的なポリアミン系化合物(A)としては以下のものがあげられる。

(1) 脂肪族ポリアミン:

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペنتエチレンヘキサミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、シクロヘキサンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン。

(2) 脂環族ポリアミン:

メタセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3,5-トリス(アミノメチル)ベンゼン。

(3) 芳香族ポリアミン:

m-フェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン。

(4) ポリアミドアミン:

脂肪族ポリアミンと重合脂肪酸や安息香酸の反応で製造されるポリアミドアミン、例えば、ラッカーマイドTD-984やエピクロンB-053(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)など。

(5) 2級アミン化合物:

N-メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン。

(6) イミダゾール化合物:

2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール。

(7) ジシアンジアミド

本発明でのホウ酸系化合物(B)としては、一般式(1)で表わされるホウ酸

およびホウ酸エステル、ホウ酸エステルの部分重縮合物が用いられる。



(式中、nは0～3までの整数、RはC_mH_{2m+1}のアルキル基であり、mは1～10の整数を表す。)

ホウ酸の具体的な例としては、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、およびそれらの混合物である。また、ホウ酸エステルの具体的なものとしては、例えばホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。これらのホウ酸及びホウ酸エステルは、単独又は2種以上組み合わせて使用できる。また、それらの部分加水分解物や部分重縮合物も用いることができる。上記の中ではホウ酸が最も好ましく用いられる。

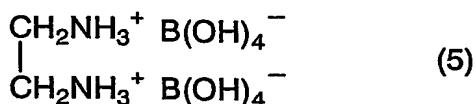
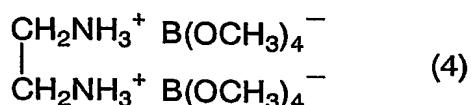
なお、前記の部分重縮合物は、一般式(1)で表されるホウ酸エステルを、水、溶媒、及び必要により酸又は塩基触媒と共に混合攪拌する方法によって得ることができる。

上記一般式で表されるポリアミン系化合物とホウ酸系化合物との反応によって得られるポリアミンホウ酸塩の具体例としては、エチレンジアミンホウ酸塩、ジエチレントリアミンホウ酸塩、トリエチレンテトラミンホウ酸塩、テトラエチレンペンタミンホウ酸塩などの脂肪族ポリアミンホウ酸塩が挙げられる。小さい分子のエチレンジアミン、ジエチレントリアミンの場合、結晶性と非結晶性のポリアミンホウ酸塩を作り分けることができ、いずれも本発明で有効なポリアミンホウ酸塩として用いられる。

例えば、N,N-ジメチルホルムアミドなどの溶媒を合成溶媒として用いた場合、結晶性のポリアミンホウ酸塩が得られる。これに対して、水を合成溶媒とした場合、非結晶性のポリアミンホウ酸塩が得られる。この非結晶性のポリアミンホウ酸塩では、¹¹B-NMRのシグナルが結晶性ポリアミンホウ酸塩より低磁場側にシフトすることやFT-IRにおけるB-O結合の伸縮振動の吸収が結晶性ポリアミンホウ酸塩より低波数側にシフトすることが観測され、ホウ酸塩基の化学構造が異なることが示唆された。

また、結晶性と非結晶性のポリアミンホウ酸塩のいずれも、ホウ素含有量の測定値が单核ホウ酸塩のホウ素含有量の計算値より高いことから、得られた脂肪族

ポリアミンホウ酸塩の主成分が多核縮合ホウ酸塩であると推定された。一方、結晶性エチレンジアミンホウ酸塩をメタノールに溶解した後、一晩冷却により得られた単結晶のX線構造解析の結果、次式(4)で表される単核ホウ酸塩の構造と一致することがわかった。この単核ホウ酸塩は式(5)で表される単核ホウ酸塩のエステル化により得られたものと考えられ、結晶性エチレンジアミンホウ酸塩の中に式(5)で表される単核ホウ酸塩も含まれていると結論された。



一方、大きい分子のトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンを用いた場合、合成溶媒がN,N-ジメチルホルムアミドなどの溶媒であっても、非結晶性のポリアミンホウ酸塩のみが得られる。また、測定されたホウ素含有量及びアミン含有量から、得られたポリアミンホウ酸塩の主成分が多核縮合ホウ酸塩であると結論した。

本発明のポリアミンホウ酸塩の他の具体例として、ポリアミドアミンホウ酸塩が挙げられる。ポリアミドアミンを用いた場合、アミンとホウ酸とのモル比によって、結晶性と非結晶性のポリアミドアミンホウ酸塩を作り分けることができる。例えば、アミンの中のアミノ基およびイミノ基の1モルに対して、ホウ酸を1モル以上仕込んだ場合、結晶性ポリアミドアミンホウ酸塩が得られる。これに対して、アミノ基またはイミノ基の1モルに対して、ホウ酸の仕込量が0.6モル未満の場合、非結晶性ポリアミドアミンホウ酸塩が得られる。また、ホウ素含有量の測定から、結晶性ポリアミドアミンホウ酸塩の主成分が多核縮合ホウ酸塩であることがわかった。

また、イミダゾールホウ酸塩の具体例として、2-エチル-4-メチルイミダゾール

ホウ酸塩が挙げられる。X線回折のパターン及びホウ素含有率の測定値から、結晶性イミダゾール縮合ホウ酸塩が得られたことがわかった。

本発明におけるポリアミンホウ酸塩の合成は、例えば次のようにして行うことができる。即ち、溶媒または水にホウ酸を溶解または懸濁させて攪拌しながら、ポリアミン系化合物溶液を滴下する。場合によっては、添加順序を逆にしてポリアミン系化合物の溶媒溶液または水溶液を攪拌しながら、ホウ酸溶液を滴下する場合もある。続いて、室温または加熱下、一定時間において反応を行う。これによりポリアミンホウ酸塩が析出し、吸引濾過により沈殿物(ポリアミンホウ酸塩)を回収する。一方、反応生成物が反応溶媒に溶けている場合があり、その場合はエバボレーターにより溶媒を留去してポリアミンホウ酸塩を回収する。以上のようにして得られた反応生成物をN,N-ジメチルホルムアミド、アセトンなどを用いて数回繰り返し洗浄した後、真空乾燥することにより白色粉末のアミンホウ酸塩が得られる。

本発明におけるポリアミンホウ酸塩の合成溶媒としては、ホウ酸系化合物またはポリアミン系化合物の少なくとも一種を溶解するようなものが必要である。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、水などが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。その中では、特にN,N-ジメチルホルムアミド又は水を用いることが好ましい。溶媒の使用量は、ホウ酸系化合物およびポリアミン系化合物の合計100質量部に対して溶媒が300～1500質量部となるように用いることが好ましい。

本発明におけるポリアミンホウ酸塩の合成条件として、ポリアミン系化合物中の窒素含有基とホウ酸系化合物のホウ素とのモル比が重要である。ホウ酸系化合物の比率を増やすと、多核縮合ホウ酸塩が形成しやすく、高いホウ素含有量のポリアミンホウ酸塩が得られる。これに対してポリアミン系化合物の比率を増やすと、より低いホウ素含有量のアミンホウ酸塩を得ることができる。一般的にポリアミン系化合物の中の窒素含有基、即ちアミノ基、イミノ基及びニトリロ基の合計1モルに対して、ホウ素が0.25～1.0モルが好ましく、より好ましくは

0. 5～8モル、特に好ましくは1～6モルである。0. 25モル未満又は10モルを超える場合、ポリアミンホウ酸塩の収率が低く、経済的に不利になり、好ましくない。また、反応温度について、用いるポリアミン系化合物の種類によつては異なるが、一般的に15℃～150℃が好ましく、より好ましくは20℃～120℃であり、特に好ましくは25℃～100℃である。反応時間は反応温度にもよるが、通常1～15時間が好ましく用いられる。

本発明で用いられるポリアミンホウ酸塩は、アミン特有の刺激臭が殆どない固形状粉末であり、水またはメタノールなどの低級アルコールによく溶ける性質を持っており、エポキシ樹脂の硬化剤として好適に用いられる。

本発明におけるエポキシ樹脂の硬化剤としては、以上に述べたポリアミンホウ酸塩のうち、特にエチレンジアミンホウ酸塩、ジエチレントリアミンホウ酸塩、トリエチレンテトラミンホウ酸塩、テトラエチレンペンタミンホウ酸塩などのポリアミンホウ酸塩、ラッカーマイドTD-984やエピクロンB-053などから得られるポリアミドアミンホウ酸塩、2-エチル-4-メチルイミダゾールホウ酸塩などのイミダゾールホウ酸塩などが好ましく用いられる。これらのポリアミンホウ酸塩は結晶性であっても、非結晶性であっても、単核ホウ酸塩であっても、多核縮合ホウ酸塩であっても、いずれも本発明における有効なエポキシ樹脂の硬化剤として用いられる。

本発明でエポキシ樹脂硬化剤として用いる各種ポリアミンホウ酸塩の使用量は、それぞれ含まれているアミン系化合物がエポキシ樹脂硬化剤として通常用いられる量に基づいて決めることができるが、得られる硬化物の充分な耐熱性を得るために、その使用量を大きく超えて用いることもできる。一般的には、エポキシ樹脂100質量部に対して、4～120質量部、即ち4～120phr配合することが好ましい。具体例としては、ポリアミンホウ酸塩を用いる場合、エポキシ樹脂に対して、5～50phr、より好ましくは10～40phr、特に好ましくは15～30phrが用いられる。また、ポリアミドアミンホウ酸塩を用いる場合は、エポキシ樹脂に対して、10～120phr、より好ましくは15～80phr、特に好ましくは20～60phrが用いられる。また、2-エチル-4-メチルイミダゾールホウ酸塩を用いる場合は、エポキシ樹脂に対して、4～35phr、より好ましくは

6～30 phr、特に好ましくは8～25 phrが用いられる。

尚、ポリアミンホウ酸塩は、エポキシ樹脂の硬化物の耐熱性、強度及びその他の物性を好ましいものとする観点からは、ホウ素含有量がエポキシ樹脂100質量部に対して0.2～10質量部となるように添加されるのが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記ポリアミンホウ酸塩以外に、ポットライフの長いエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。ここでポリアミンホウ酸塩と併用するエポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂に対するポットライフが室温で10日以上である積層板用のエポキシ樹脂硬化剤が好ましく用いられる。このようなポットライフは、具体的にはエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及び溶媒からなる組成物を室温で保存して脂触によりゲル化（硬化）するまでに要した時間であり、前記硬化剤がエポキシ樹脂と反応する硬化剤タイプについてはエポキシ樹脂1当量に対して硬化剤の活性水素が1当量となるようにして測定することを基準とし、3級アミン、イミダゾール化合物についてはエポキシ樹脂100質量部に対して2質量部を用いて測定することを基準としている。

本発明で用いられる上述の他のエポキシ樹脂硬化剤としては、好ましくは潜在硬化性やポットライフの長いエポキシ樹脂硬化剤が用いられ、具体的には、ジシアンジアミド、フェノールノボラック樹脂、メタフェニレンジアミンなどのエポキシ樹脂と反応する硬化剤及び3級アミン、イミダゾール化合物が挙げられる。これらの硬化剤の使用量は、併用するアミンホウ酸塩の添加量によって異なるが、エポキシ樹脂と反応する硬化剤の場合はエポキシ樹脂1当量に対して硬化剤の活性水素が0.1～0.95当量で配合することが好ましく、3級アミン、イミダゾール化合物の場合はエポキシ樹脂に対して1～3 phrで配合することが好ましい。

一方、かかる他のエポキシ樹脂硬化剤を用いる場合、ポリアミンホウ酸塩の使用量は、それに含まれているポリアミンの活性水素当量がエポキシ樹脂1当量に対して0.05～0.5当量であることが好ましい。かかる使用量であれば、得られる組成物の耐熱性が良好であり、組成物の保存安定性も優れ、積層板を製造する際、B-ステージ化が容易であるため、好ましい。

本発明では、前記ポリアミンホウ酸塩をエポキシ樹脂の硬化剤として使用する

ことが必須である。これに対し、従来のエポキシ樹脂の硬化促進剤として用いられたことのあるモノアミンホウ酸塩、例えばジプロピルアミンホウ酸塩、はエポキシ樹脂に添加して硬化せしめても硬化性が不十分だったり、強度や耐熱性が十分ではない。

また、エポキシ樹脂に硬化剤としてポリアミン及び硬化抑制剤としてホウ酸又はホウ酸エステルを個別に添加して硬化せしめても、ホウ酸量が少ない場合には硬化物の耐熱性が劣り、またホウ酸量をかなり多く添加すると、硬化性を損ない強度の低下した硬化物しか得られない。

本発明において用いることができるエポキシ樹脂組成物の溶媒としては、エポキシ樹脂およびポリアミンホウ酸塩を均一に溶解できる溶媒やポリアミンホウ酸塩を溶解せず、エポキシ樹脂を溶解するような溶媒が使用される。エポキシ樹脂およびポリアミンホウ酸塩を溶解できる溶媒としては、通常低級アルコールを含有するものが使用される。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルセルソルブなど溶媒にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどの炭素数1～6程度の低級アルコールを添加した溶媒の混合物が挙げられる。また、優れた保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物を目的とする場合には、溶媒として、ポリアミンホウ酸塩を溶解せず、エポキシ樹脂を溶解するような溶媒を使用することが好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルセルソルブなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。

本発明におけるエポキシ樹脂組成物の製造方法に於いて、エポキシ樹脂およびポリアミンホウ酸塩を溶媒に均一に溶解した溶液状態で加熱処理を行うことは均一透明なエポキシ樹脂組成物を得るために極めて重要である。溶液状態での加熱処理とは、実質的に溶媒を除去することなく、即ちクローズドシステムで加熱し、しかも溶液がゲル化しないようを行うことを云う。かかる加熱処理を行うことにより、エポキシ樹脂とポリアミンホウ酸塩とが反応あるいは相互作用し、ポリアミンホウ酸塩がエポキシ樹脂溶液中に分子レベルで均一に相溶する。得られた溶

液を脱溶媒して得られる組成物はポリアミンホウ酸塩の凝集がなく均一透明となる。これに対して溶液状態での加熱処理がない場合は、脱溶媒と共にポリアミンホウ酸塩が析出してしまい、得られる硬化物は不透明で脆い材料となる。

溶液状態での加熱処理の条件は、用いるポリアミンホウ酸塩とエポキシ樹脂との反応あるいは相互作用の容易さにより異なる。基本的には加熱処理の下限及び上限としては、その後の脱溶媒によりポリアミンホウ酸塩が析出しなくなる範囲（下限）、且つ溶液がゲル化しない範囲（上限）で加熱処理を行うこと、が重要である。加熱処理を過度に行った場合、組成物が増粘またはゲル化してしまい、非ゲル状の樹脂組成物が得られず、実用性の点から好ましくない。

溶液状態での加熱処理温度は、具体的には硬化剤として脂肪族ポリアミンホウ酸塩及びポリアミドアミンホウ酸塩を用いた場合、25～100℃、より好ましくは30～90℃、特に好ましくは40～80℃で行える。加熱処理時間は加熱処理温度により異なるが、0.1～40時間が好ましく、より好ましくは0.2～30時間、特に好ましくは0.3～20時間である。

また、イミダゾールホウ酸塩を用いた場合は、溶液状態での加熱処理温度は30～150℃が好ましく、より好ましくは40～130℃であり、特に好ましくは50～110℃である。加熱処理時間は加熱処理温度により異なるが、0.3～50時間が好ましく、より好ましくは0.5～40時間、特に好ましくは1～25時間である。

本発明の保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物の製造方法において、エポキシ樹脂の中にポリアミンホウ酸塩を溶解せず、エポキシ樹脂又は前記樹脂を溶媒で希釈したエポキシ樹脂溶液中に前記ポリアミンホウ酸塩を均一に、微分散処理を行うことにより、保存安定性に優れるエポキシ樹脂組成物が得られる。ポリアミンホウ酸塩を微分散する方法としては、(1) ポリアミンホウ酸塩をエポキシ樹脂に添加して、ミキサーまたはロールなどを用いて混練する方法、(2) ポリアミンホウ酸塩及び溶媒をエポキシ樹脂に添加して、ブレンダーなどを用いて粉碎混合する方法、(3) ポリアミンホウ酸塩、溶媒及びガラスピースをエポキシ樹脂に添加して、シェーカなどを用いて混合分散する方法、などが挙げられる。これらの処理方法を行うことにより、ポリアミンホウ酸塩がミクロン又はそれ以下のオ

ーダーでエポキシ樹脂の中に微分散され、常温ではエポキシ樹脂と反応しない潜在性硬化剤となる。得られた組成物はポリアミンホウ酸塩の凝集や沈降などが多く均一材料になる。

本発明で得られるエポキシ樹脂組成物から、硬化反応を進めないようにして溶媒を除去することにより、無溶媒のエポキシ樹脂組成物が製造できる。脱溶媒温度は用いる硬化剤により異なるが、低温で乾燥が好ましく、すなわち、100°C以下が好ましく、より好ましくは80°C以下、特に好ましくは60°C以下である。

上述の方法により製造される溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、金属、セラミック、耐熱性プラスチックなどの基材に対する耐熱性塗料として利用できるほか、ガラス繊維の耐熱性含浸剤としても利用することができる。

また、本発明の溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の応用例の一つとして、耐熱性基材シートの表面上に、この溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記未硬化塗膜層を硬化させることなどによる耐熱性積層シートの製造を挙げることができる。

耐熱性基材シートとしては、銅、アルミ、チタン、セラミックなどの無機質材料や、耐熱性のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの有機質材料や、ガラス繊維強化ポリエステルやガラス繊維強化工エポキシ樹脂などの有機・無機複合材料などから選ばれる耐熱性材料からなるシートが挙げられる。

例えば、上記エポキシ樹脂組成物を耐熱性基材に塗布又は含浸させた後、乾燥してプリプレグとする。このプリプレグに銅箔を重ね合わせ、加熱圧縮することにより銅張積層板を製造することができる。

また、上記エポキシ樹脂組成物を直接銅箔に塗布し、乾燥した後、それをエポキシ樹脂ガラスクロス板と重ね合わせ、加熱圧縮することにより銅張積層板を製造することもできる。

上述の方法により製造される銅張り積層板は、耐熱性、耐湿耐半田性に優れ、電子部品として好適に用いられる。

本発明における粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂を得る場合は、エポキシ樹脂とポリアミンホウ酸塩を低級アルコールを含む溶媒に均一に溶解させ、その溶液を

加熱処理してから、溶媒を除去し、得られる固形状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を粉碎することにより製造できる。

上記溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物中の溶媒の除去は、熱風乾燥機、凍結乾燥機、真空乾燥機などを用いて慣用の方法で行うことができる。溶液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を大気雰囲気中、加熱ガス流通下もしくは減圧下に、25°C～120°Cの温度範囲で加熱して溶媒を除去することが好ましい。溶媒の除去温度は溶媒の種類のほか、用いるポリアミンホウ酸塩の種類によっても好ましい範囲が異なるが、例えば、30°C～100°Cである。粉碎は公知慣用の方法で行うことができ、好ましくは平均粒径300μm以下に粉碎し、得られた粉末を減圧下に30～100°Cの温度で更に乾燥することが好ましい。

上述の方法により製造される粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を加熱下に圧縮成形して、場合によって更に熱処理することにより硬化させ、耐熱性の硬化物成型物が得られる。その際の成形温度は、用いるエポキシ樹脂やポリアミンホウ酸塩により異なり、特に限定されないが、通常90°C～200°Cである。

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、通常のアミン系硬化剤のみを用いたエポキシ樹脂の硬化物よりもガラス転移温度が100°C～230°C又はそれ以上高い硬化物が得られる。

また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、通常のアミン系硬化剤を用いたエポキシ樹脂の硬化物と比べて高いガラス転移温度を有するだけでなく、弾性率や強度といった力学物性、低線熱膨張係数や高温での高弾性率といった熱特性、更には優れた難燃性などを硬化物に付与することができる。

さらに、本発明の保存安定な溶液状及び粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度を有する硬化物を与えるほかに、製品の使用利便性を有し、且つ製品の長期保存も可能である。

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は上述の優れた特性を有し、電気・電子部材、特に回路配線板として有用な銅張積層板をはじめ、一般の成形材料、塗料または接着剤などの広い分野で好ましく用いられる。

実施例

次いで、本発明を合成例、実施例によって具体的に説明する。

また、以下の合成例において、核磁気共鳴スペクトル（NMR）の測定は日本電子（株）製 Lambda 300 を用いた。 ^{11}B -NMR スペクトルは重水中のホウ酸ピークを基準とした。

フーリエ変換赤外吸収スペクトル（FT-IR）は日本分光工業（株）製 FT/IR-550 を用い、 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定を行った。

粉末 X 線回折の測定は、理学電機（株）製の X 線回折装置 RINT ULTIMA⁺ を使用した。

質量分析は島津製作所製質量分析装置 GCMS 9100-MK を用いて、試料を直接導入の EI/MS 測定法により行った。

ホウ素含有量は Perkin Elmer 社製 Optima 3300 DV を用いて、ICP の測定を行い、予めホウ酸を用いて作成しておいた検量線により定量した。

アミンの定量は ^1H -NMR の内部標準法により行った。すなわち、試料に一定量のベンゼンまたはクロロホルムを内部標準として添加し、そのピークと一定量のアミンホウ酸塩のアミンの特定ピークとの面積比により定量した。

なお、本発明の合成例について次の試薬が使用された。

（1）アミン系化合物

エチレンジアミン（EDA）：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ジエチレントリアミン（DETA）：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

トリエチレンテトラミン（TETA）：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

テトラエチレンペンタミン（TEPA）：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ポリアミドアミン エピクリンB-053：大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 77 g / eq

ポリアミドアミン ラッカマイド TD-984：大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 97 g / eq

2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

（2）ホウ酸：和光純薬工業株式会社製、試薬特級

（3）溶媒

N,N-ジメチルホルムアミド (D M F) : 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

メチルエチルケトン (M E K) : 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

アセトン: 和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級

テトラヒドロフラン (T H F) : 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

ヘキサン: 和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級

メタノール: 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

(4) 硬化剤

ジシアソニアミド (D I C Y) : 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

フェノールノポラック樹脂TD 2090-60M: 大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 105 g / eq、固形分 60 %

メタフェニレンジアミン (m-PDA) : 和光純薬工業株式会社製、試薬特級

(合成例 1) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸 10 g (0. 162 mol) を DMF 70 g に溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミン EDA 4. 86 g (0. 081 mol) を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 2 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトンの順に洗浄し、50 °C、2 時間真空乾燥により、6. 34 g の白色粉末 1 a を得た。また、濾液をエバボレーターで DMF を留去し、得た白色固体をアセトンで洗った。50 °C、2 時間真空乾燥により 1 a と同一の化合物の白色粉末 4. 58 g を得た。原料に対して反応生成物の収率は 73. 5 % であった。分析結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

(合成例 2) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸 40 g (0. 647 mol) を DMF 250 g に溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミン EDA 9. 72 g (0. 162 mol) を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 4 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトンの順に洗浄し、50 °C、15 時間真空乾燥したところ、原料に対して 71. 2 % の収率で反応生成物の白色粉末 2 a の 35. 4 g を得た。NMR スペクトルは 1 a と同様であったが、他の分析結果を表 2 と表 3 に示す。

(合成例 3) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF250gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA29.2g(0.485mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で15時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥したところ、原料に対して47.4%の収率で反応生成物の白色粉末3aの28.1gを得た。NMRスペクトルは1aと同様であったが、他の分析結果を表2と表3に示す。

(合成例4) [エチレンジアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)を蒸留水H₂O120gに溶かした溶液を攪拌しながら、エチレンジアミンEDA14.6g(0.243mol)を滴下した。室温で2時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に60℃、5時間真空乾燥したところ、原料に対して77%の収率で反応生成物の白色粉末4aの34.2gを得た。NMRスペクトルは1aと同様であったが、他の分析結果を表2と表3に示す。

(合成例5) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA33.4g(0.324mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で5時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率69.4%で反応生成物の白色粉末1bの64.8gを得た。分析結果を表1、表2及び表3に示す。

(合成例6) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸60g(0.971mol)をDMF500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミンDETA11.1g(0.108mol)を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、12時間真空乾燥により、原料に対して収率67.9%で反応生成物の白色粉末2bの48.3gを得た。NMRスペクトルは1bと同様であったが、他の分析結果を表2と表3に示す。

(合成例 7) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ジエチレントリアミン DETA 33.4 g (0.324 mol) を DMF 250 g に希釈した溶液を攪拌しながら、ホウ酸 30 g (0.485 mol) を DMF 150 g に溶かした溶液を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 14 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトンの順に洗浄し、50°C、5 時間真空乾燥により、原料に対して収率 45% で反応生成物の白色粉末 3 b の 28.5 g を得た。NMR スペクトルは 1 b と同様であったが、他の分析結果を表 2 と表 3 に示す。

(合成例 8) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸 20 g (0.324 mol) を蒸留水 H₂O 160 g に溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミン DETA 11.2 g (0.108 mol) を加えた。室温で 12 時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に 60°C、17 時間真空乾燥したところ、原料に対して 80% の収率で反応生成物の白色粉末 4 b 25 g を得た。NMR スペクトルは 1 b と同様であったが、他の分析結果を表 2 と表 3 に示す。

(合成例 9) [ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸 20 g (0.324 mol) を蒸留水 H₂O 200 g に溶かした溶液を攪拌しながら、ジエチレントリアミン DETA 22.4 g (0.216 mol) を加えた。室温で 13 時間反応した。続いて、エバポレーターで水を留去した後、アセトンを加えて洗った。得た白色粉末を 50°C、4 時間真空乾燥したところ、原料に対して 63.2% の収率で反応生成物 5 b の 26.8 g を得た。NMR 及び FT-IR スペクトルは 4 b と同様であったが、他の分析結果を表 3 に示す。

(合成例 10) [トリエチレンテトラミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸 60 g (0.971 mol) を DMF 600 g に溶かした溶液を攪拌しながら、トリエチレンテトラミン TETA 35.5 g (0.243 mol) を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 12 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50°C、15 時間真空乾燥により、原料に対して収率 73.2% で反応生成物の白色粉末 1 c の 69.9 g を得た。分析結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

(合成例 1 1) [トリエチレンテトラミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸 20 g (0. 324 mol) を蒸留水 H₂O 160 g に溶かした溶液を攪拌しながら、トリエチレンテトラミン TETA 11. 85 g (0. 081 mol) を加えた。室温で 15 時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に 60 °C、5 時間真空乾燥したところ、原料に対して 84. 3 % の収率で反応生成物の白色粉末 2 c の 26. 9 g を得た。NMR 及び FT-IR スペクトルは 1 c と同様であったが、他の分析結果を表 3 に示す。

(合成例 1 2) [テトラエチレンペンタミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸 60 g (0. 971 mol) を DMF 600 g に溶かした溶液を攪拌しながら、テトラエチレンペンタミン TEPA 36. 8 g (0. 194 mol) を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 1.3 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50 °C、9 時間真空乾燥により、原料に対して収率 73 % で反応生成物の白色粉末 1 d の 70. 7 g を得た。分析結果を表 1、表 2 及び表 3 に示す。

(合成例 1 3) [テトラエチレンペンタミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸 60 g (0. 971 mol) を DMF 500 g に溶かした溶液を攪拌しながら、テトラエチレンペンタミン TEPA 18. 4 g (0. 0972 mol) を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で 1.7 時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物を DMF、アセトンの順に洗浄し、70 °C、5 時間真空乾燥により、原料に対して収率 77 % で反応生成物の白色粉末 (2 d) を 60 g 得た。NMR を測定したところ、1 d と同様なスペクトルが得られた。他の分析結果を表 3 に示す。

(合成例 1 4) [テトラエチレンペンタミンホウ酸塩の合成]

ホウ酸 20 g (0. 324 mol) を蒸留水 H₂O 160 g に溶かした溶液を攪拌しながら、テトラエチレンペンタミン TEPA 12. 27 g (0. 065 mol) を加えた。室温で 1.5 時間反応した。そして、エバポレーターで水を留去し、更に 60 °C、2 時間真空乾燥したところ、原料に対して 86. 6 % の収率で反応生成物の白色粉末 3 d の 28 g を得た。NMR 及び FT-IR スペクトルは 1 d と同様であったが、他の分析結果を表 3 に示す。

(合成例15) [エピクロンB-053縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をMEK 200gに懸濁させた溶液を攪拌しながら、エピクロンB-053 37.4gを滴下した。室温で24時間攪拌して、吸引濾過により白色沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率31%で反応生成物の黄土色粉末1e 20.9gを得た。分析結果を表2及び表3に示す。

(合成例16) [エピクロンB-053ホウ酸塩の合成]

ホウ酸45g(0.728mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、エピクロンB-053 112.1gを滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で7時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をアセトン、ヘキサンの順に洗浄し、50℃、15時間真空乾燥により、原料に対して収率31.8%で、反応生成物の薄黄土色粉末2eの50.1gを得た。分析結果を表2と表3に示す。

(合成例17) [TD-984ホウ酸塩の合成]

ホウ酸30g(0.485mol)をDMF 500gに溶かした溶液を攪拌しながら、ラッカマイドTD-984 94.1gを流し込んだ。沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、4時間真空乾燥により、原料に対して収率37.1%で、反応生成物の薄黄土色粉末1fの46gを得た。分析結果を表2及び表3に示す。

(合成例18) [2-エチル-4-メチルイミダゾール縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸20g(0.324mol)をDMF 80gに溶かした溶液を攪拌しながら、2-エチル-4-メチルイミダゾール2E4MZ 17.8g(0.162mol)のDMF 40g溶液を滴下した。白色沈殿が直ちに析出した。室温で13時間攪拌して、吸引濾過により沈殿物を回収した。続いて、得た沈殿物をDMF、アセトンの順に洗浄し、50℃、4時間真空乾燥により、原料に対して収率34.1%で反応生成物の白色粉末1k 12.9gを得た。分析結果を表1、表2及び表3に示す。また、質量分析では、2-エチル-4-メチルイミダゾールに相当する質量数

110のピークが検出された。

(合成例19)[ジプロピルアミン縮合ホウ酸塩の合成]

ホウ酸15.3g(0.25mol)をDMF80gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジプロピルアミン25g(0.25mol)を滴下した。室温で19時間反応した。そして、エバポレーターでDMFを留去し、得た固形物をアセトンで3回繰り返して洗浄した。更に70℃、3時間真空乾燥したところ、原料に対して37.5%の収率でジプロピルアミンホウ酸塩の白色粉末11の15gを得た。分析結果を表3に示す。

表 1

	アミンホウ酸塩	溶媒		NMR ケミカルシフト δ (ppm)
合成例 1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	CD ₃ OD	¹ H	3.0
		CD ₃ OD	¹³ C	41.1
比較	EDA	CD ₃ OD	¹ H	2.6
		CD ₃ OD	¹³ C	45.3
合成例 5	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	CD ₃ OD	¹ H	2.9(4H), 3.0(4H)
		D ₂ O	¹³ C	39.5,46.5
比較	DETA	CD ₃ OD	¹ H	2.6(4H),2.7(4H)
		D ₂ O	¹³ C	40.8,51.5
合成例 10	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	CD ₃ OD	¹ H	2.7~3.0
		D ₂ O	¹³ C	39.1,47.1,47.4
比較	TETA	CD ₃ OD	¹ H	2.4~2.9
		D ₂ O	¹³ C	40.7,48.5,51.6
合成例 12	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	CD ₃ OD	¹ H	2.7~3.0
		D ₂ O	¹³ C	39.6,46.4,47.1,47.8
比較	TEPA	CD ₃ OD	¹ H	2.4~2.8
		D ₂ O	¹³ C	40.4,48.2,51.2
合成例 18	2E4MZ・縮合ホウ酸塩 1k	CD ₃ OD	¹ H	1.3(3H),2.2(3H),2.9(2H),6.9(1H)
		CD ₃ OD	¹³ C	10.6,12.5,21.1,117.1,131.1,150
比較	2E4MZ	CD ₃ OD	¹ H	1.3(3H),2.2(3H),2.6(2H),6.6(1H)
		CD ₃ OD	¹³ C	11.7,13.2,22.4,117.8,132.4,150.4

表2

	アミンホウ酸塩	FT-IR 吸収スペクトル (cm ⁻¹)
合成例 1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	3420,1353,1060
合成例 2	EDA・縮合ホウ酸塩 2a	3420,1362,1063,922,870,815
合成例 3	EDA・縮合ホウ酸塩 3a	3420,1347,1062,940,870,815
合成例 4	EDA・縮合ホウ酸塩 4a	3400,1340,1060,940,820
合成例 5	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	3200,1363,1060
合成例 6	DETA・縮合ホウ酸塩 2b	3420,1361,1273,1073,940,860,810,707
合成例 7	DETA・縮合ホウ酸塩 3b	3420,1345,1060,940,860,810
合成例 8	DETA・縮合ホウ酸塩 4b	3420,1340,1060,940,820
合成例 10	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	3412,1348,1063,935,860,815,705
合成例 12	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	3392,2900,2840,1350,1066,940,860,815,720
合成例 15	B-053・縮合ホウ酸塩 1e	3307,1422,1312,1073,923,778,706,470
合成例 16	B-053・縮合ホウ酸塩 2e	3434,2927,2854,1349,1066,864,810,708
合成例 17	TD-984・ホウ酸塩 1f	3432,2925,2853,1608,1545,1458,1361,1067,864,810,721
合成例 18	2E4MZ・縮合ホウ酸塩 1k	3300,3136,3060,1419,1315,1190,1078,1028,926,775,706,482

表3

	アミンホウ酸塩	粉末X線回折	ホウ素含有量 (質量%)	アミン含有量 (質量%)	$^{11}\text{B-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$ (ppm)
合成例 1	EDA・縮合ホウ酸塩 1a	結晶性	18	82.5	-5.2
合成例 2	EDA・縮合ホウ酸塩 2a	結晶性	18	17.0	-1.9(-5.5,-17.9)
合成例 3	EDA・縮合ホウ酸塩 3a	結晶性	14	29.2	-3.5
合成例 4	EDA・縮合ホウ酸塩 4a	非結晶性	17	40.0	-8.5
合成例 5	DETA・縮合ホウ酸塩 1b	結晶性	14	41.4	-4.8
合成例 6	DETA・縮合ホウ酸塩 2b	結晶性	16	40.2	-6.2
合成例 7	DETA・縮合ホウ酸塩 3b	結晶性	14	43.6	-6.4
合成例 8	DETA・縮合ホウ酸塩 4b	非結晶性	16	46.4	-11.2
合成例 9	DETA・縮合ホウ酸塩 5b	非結晶性	14	43.8	-9.4
合成例 10	TETA・縮合ホウ酸塩 1c	非結晶性	11	45.3	-4.4
合成例 11	TETA・縮合ホウ酸塩 2c	非結晶性	8	51.6	-8.8
合成例 12	TEPA・縮合ホウ酸塩 1d	非結晶性	8	46.8	-4.3
合成例 13	TEPA・縮合ホウ酸塩 2d	非結晶性	19	41.4	-2.5
合成例 14	TEPA・縮合ホウ酸塩 3d	非結晶性	12	50.0	-6.4
合成例 15	B-053・縮合ホウ酸塩 1e	結晶性	13	- ^(*)	-0.8(-5.9,-17.2)
合成例 16	B-053・ホウ酸塩 2e	非結晶性	8	-	-3.8
合成例 17	TD-984・ホウ酸塩 1f	非結晶性	7	-	-3.9
合成例 18	2E4MZ・縮合ホウ酸塩 1k	結晶性	12	36.0	-0.7(-5.8,-17.7)
合成例 19	ジ'ブ'ロ'アミンホウ酸塩 1l	-	16	87.8	-

(*) “-”は、アミン含有量を測定する事ができなかった事を示す。

以下の実施例および比較例において、光透過率は日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて、厚さ300μmのフィルムの平行透過率を測定した。ガラス転移温度及び貯蔵弾性率(E')は、固体動的粘弾性測定装置(セイコー電子工業株式会社製DMA-200)を用い、測定周波数1Hz、昇温速度2°C/分で測定した。なお、ガラス転移温度(T_g)はtan δピーク温度(tan δ max)とした。また、吸水率は、初期の重量と、100%湿度の雰囲気下で70時間放置した後の重量増加とを測定し、その比率により算出した。

(実施例1及び比較例1)

エチレンジアミン縮合ホウ酸塩1a 24.4gをメタノール80gに溶かした溶液を攪拌しながら、MEKを滴下した。得た透明溶液にビスフェノールA型エポキシ樹脂エピクリン850(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190g/eq) 100gを加え、攪拌混合した後、50°Cで1.5時間の溶液状態での加熱処理を行い、エポキシ樹脂組成物溶液を得た。続いて前記溶液を清浄なアルミ箔上に塗布し、12時間、溶媒キャストを行った後、50°C、60°C、70°C、80°C、90°Cで各1時間乾燥し、更に、150°C、180°Cで各2時間の熱処理を行い、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。得られた硬化物を空気雰囲気中1000°Cで2時間焼成したところ、黒色の灰分11.5gが得られた。

上記の硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は93%(100μm厚み換算)であった。また、クラックやしづわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。得られた硬化物の評価結果を表4に示す。

実施例1で得られた厚み300μmの硬化フィルムを用いて動的粘弾性測定(周波数1Hz)を行った。得られた貯蔵弾性率(E')とtan δと温度との関係を図1に示す。図1の縦軸は貯蔵弾性率(E')を横軸は温度(°C)である。なお、図1にはエチレンジアミン縮合ホウ酸塩の変わりにエチレンジアミンを用いた以外は同じエポキシ樹脂組成の硬化物である比較例1の結果も併せて示す。比較例1では、tan δのピーク温度(T_g)が54.3°Cであるのに対し、実施例1のエポキシ樹脂硬化物では286.5°Cであった。ポリアミンホウ酸塩を硬化剤としたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上していることが明らかである。

(実施例 2)

実施例 2 はロープロムビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エピクロン EXA-9101 (大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 368 g/eq、固体分 80.5%) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。得られた硬化物の評価結果を実施例 1 と同様に表 4 に示す。

表 4

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 D	850	EXA-9101	850
	重量 (g)	100	124.2	100
	エポキシ当量 (g/eq)	190	368	190
	アミンホウ酸塩	1a	同左	EDA
	重量 (g)	24.4	19	7.9
	アミン含有量 (g)	7.9	6.2	—
	エポキシ当量比 (%)	100	152	100
	D に対するホウ素含有量(質量%)	4.4	3.4	—
	溶媒 (g)	MeOH 80 MEK 80	MeOH 80 MEK 60	MEK 160
溶液状態での加熱処理		50°C, 1.5 hrs	同左	—
硬化物	光透過率 (%)	93	88	92
	T _g (°C)	286.5	258.3	54.3

(実施例 3 及び比較例 2~3)

実施例 3 は、テトラエチレンpentamin 縮合ホウ酸塩 1 d を用いた以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂とポリアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に 80°C で 30 分の溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例 1 と同様にしてその硬化物を作成した。得られた硬化物の動的粘弾性を測定したところ、 T_g が 289°C であった。

これに対して、モノアミンホウ酸塩のジプロピルアミン縮合ホウ酸塩を硬化促進剤及びジシアンジアミド (DICY) をアミン硬化剤として用いた比較例 2 の硬化物では、 T_g がわずか 144°C であり、耐熱性の向上は認められなかった。また、ポリアミンホウ酸塩の変わりにホウ酸と TEPA 硬化剤を用いてエポキシ樹脂に混合させて得られた硬化物について、ホウ酸添加量が少ない比較例 3 の場合、 T_g がわずか 143°C であり、耐熱性の向上は認められなかった。一方、ホウ酸添加量を実施例 3 に相当するように増やした場合、107°C に $\tan \delta$ のサブピークが観測され、一部の樹脂硬化物の T_g が低かったことを示した。これらの結果を表 5 にまとめて示す。

表5

		実施例3	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂D	850		
	重量 (g)	100	同左	同左
	エポキシ当量 (g/eq)	190		
	アミンホウ酸塩/ホウ酸	1d	11	ホウ酸
	重量 (g)	18.7	3	2
	アミン含有量 (g)	8.8	1.1	—
	エポキシ当量比 (%)	61.6	5.6	—
	Dに対するホウ素含有量 (質量%)	1.5	0.48	0.35
	硬化剤	—	DICY	TEPA
溶媒 (g)	重量 (g)	—	5.6	8.6
	エポキシ当量比 (%)	—	50	60
	MeOH 80 MEK 80	MeOH 60 DMF 60	MeOH 80 MEK 80	
溶液状態での加熱処理		80°C,30min	50°C,2日	50°C,3hrs
硬化物	光透過率 (%)	92	90	92
	T _g (°C)	289	144	143

(実施例4～6)

実施例4は、トリエチレンテトラミン縮合ホウ酸塩1cを用いること、実施例5は、エピクロン1121N-80M及びトリエチレンテトラミン縮合ホウ酸塩1cを用いること、実施例6は、エピクロン1121N-80M及びテトラエチレンペンタミン縮合ホウ酸塩1dを用いること、それ以外は実施例1と同様にしてエポキシ樹脂とポリアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表6に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実

施例 1 と同様にしてその硬化物を作成した。得られた硬化物はいずれも優れた透明性と高いガラス転移温度 (T_g) を示した。また、高い T_g を有するにもかかわらず、比較的に低い吸水率をも示した。尚、得られた硬化物の評価結果を表 6 に示す。

表 6

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 D	850	1121N	1121N
	重量 (g)	100	125	125
	エポキシ当量 (g/eq)	190	493	493
	アミンホウ酸塩	1c	同左	1d
	重量 (g)	17.2	13.3	14.5
	アミン含有量 (g)	7.8	6.0	6.8
	エポキシ当量比 (%)	61.8	124	124
	D に対するホウ素含有量 (質量%)	1.9	1.5	1.2
	溶媒 (g)	MeOH 80 MEK 80	MeOH 70 MEK 70	MeOH 70 MEK 70
溶液状態での加熱処理		80°C, 30min	80°C, 20min	80°C, 20min
硬化物	光透過率 (%)	94	86	91
	T_g (°C)	287.6	265.3	267.6
	吸水率 (%)	3.1	3	2.8

(実施例 7 ~ 9)

実施例 7 は、B-053・縮合ホウ酸塩 1e を用いること、実施例 8 は、B-053・ホウ酸塩 2e を用いること、実施例 9 は、2-エチル-4-メチルイミダゾール縮合ホウ酸塩 1k を用いること、それ以外は実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂とポリアミンホウ酸塩との透明溶液を調製し、更に表 7 に示した条件で溶液状態での加熱処理を行った。得られたエポキシ樹脂組成物溶液を用いて実施例 1 と同

様にしてその硬化物を作成した。得られた硬化物の動的粘弾性を測定したところ、実施例7～9で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物のT_gが大幅に向上した。尚、得られた硬化物の評価結果を表7に示す。

表7

		実施例7	実施例8	実施例9
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	エポキシ樹脂D	850		
	重量 (g)	100	同左	同左
	エポキシ当量 (g/eq)	190		
	アミンホウ酸塩	1e	2e	1k
	重量 (g)	37	45.4	16.8
	アミン含有量 (g)	—	—	6.1
	配合比(phr)	37	45.4	16.8
	Dに対するホウ素含有量 (質量%)	4.8	3.6	2.0
	溶媒 (g)	MeOH 120 MEK 80	MeOH 80 MEK 80	MeOH 80 MEK 80
溶液状態での加熱処理		80°C, 50min	80°C, 1hr	80°C, 6hrs
保存安定性		—(*)	—	60日/50°C
硬 化 物	光透過率 (%)	84	90	88
	T _g (°C)	261	266.8	285.4

(*) 表の保存安定性の“—”は、測定が行われなかった事を示す。

(実施例10と11)

実施例10は、エピクロン850 100gと、ジエチレントリアミン縮合ホウ酸塩1b 24gと、希釈剤MEK 47gとを混合し、ガラスビーズと一緒に容器に入れ、シェーカーを用いて15時間振動させて、ポリアミンホウ酸塩を均一にエポキシ樹脂に分散した。得られた組成物は50°Cにて二ヶ月以上放置したと

ころ、溶液が増粘せず、アミンホウ酸塩の凝集や沈降などもなく、優れた保存安定性を示した。この組成物を用いて、180°C、5時間の熱処理を行う以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物の硬化物を作製した。得られた硬化物は極めて高いT_gを示した。

また、実施例11は、エピクロン EXA-9101、テトラエチレンペントミンホウ酸塩1dを用いた以外は実施例10と同様にして、保存安定なエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作製した。それらの評価結果を表8に示す。

表8

	実施例10	実施例11
保存安定なエポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂D	850
	重量 (g)	100
	エポキシ当量 (g/eq)	190
	ポリアミンホウ酸塩	1b
	重量 (g)	24
	アミン含有量 (g)	9.9
	エポキシ当量比 (%)	90
Dに対するホウ素含有量(質量%)	94	94
	3.4	1.2
溶媒 (g)	MEK 47	MEK 23
保存安定性	60日/50°C	同左
硬化物のT _g (°C)	271.9	291.3

(実施例12)

テトラエチレンペントミン縮合ホウ酸塩1d 21.3gをメタノール80gに溶かした溶液を攪拌しながら、MEK 80gを滴下した。得た透明溶液にエピクロン850 100gを加え、攪拌混合した後、80°Cで50分の溶液状態での加熱処理を行い、エポキシ樹脂組成物溶液を得た。続いて前記溶液をトレーに流延

し、大気中、室温で12時間、溶媒キャストを行った後、熱風乾燥機にて50℃、60℃で各1時間乾燥し、更に、70℃で1時間の真空乾燥を行った。得られた試料を液体窒素で凍結して、300μm以下の大さに粉碎した。引き続き得た粉末を真空下60℃で2時間乾燥し、粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

次に、得られた粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を150℃で熱プレスして、1mm厚みの板状エポキシ樹脂成形片を作製した。このプレス成形片を引き続き150℃にて2時間、更に180℃にて4時間熱処理して得られた硬化物は耐熱性に優れ、動的粘弾性の測定によるガラス転移温度は243℃であった(図2)。また、透明性にも優れ、上記の成形片の可視光域での光透過率は80%であった。更にこの粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を3ヶ月常温で保持した後、熱プレス及び硬化物の物性測定を行ったところ、同様な結果が得られ、保存安定性に優れていることが確認された。

(実施例13及び比較例7)

テトラエチレンペンタミンホウ酸塩1d 5gをメタノール60gに溶かした溶液を攪拌しながら、ジシアンジアミド(DICY) 2.8gと2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ) 0.4gとDMF 80gからなる溶液を滴下した。得た透明溶液にロープロムビスフェノールA型エポキシ樹脂エピクロンEXA-9101 125gを加え、攪拌混合した後、50℃で4時間の溶液状態での加熱処理を行い、エポキシ樹脂組成物溶液を得た。得られた組成物は50℃にて20日放置したところ、溶液が増粘せず、優れた保存安定性を示した。続いて前記溶液を用いて実施例1と同様にして前記エポキシ樹脂組成物の硬化物を作製した。また、比較例4においてテトラエチレンペンタミンホウ酸塩を使用せずジシアンジアミドのみを用いて、実施例13と同様にしてエポキシ樹脂の硬化物を作製した。

実施例及び比較例で得られた厚み300μmの硬化フィルムを用いて動的粘弾性測定(周波数1Hz)及び吸水率測定を行った。得られた実施例13のtanδのピーク温度(Tg)は180℃であった。これに対して、比較例4ではtanδのピーク温度(Tg)が154℃であった。ポリアミンホウ酸塩とジシアンジア

ミドを併用したエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が向上していることが明らかである。また、吸水率については、比較例4の1.8%に対して実施例13が2.0%であった。ポリアミンホウ酸塩とジシアンジアミドを併用した場合、耐熱性が向上したにもかかわらず、吸水率は殆ど上昇しなかった。尚、これらの評価結果を表9に示す。

表 9

		実施例 1'3	比較例 4
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 D	EXA9101	EXA9101
	重量 (g)	125	125
	エポキシ当量 (g/eq)	368	368
	アミンホウ酸塩	1d	—
	重量 (g)	5	—
	アミン含有量 (g)	2.34	—
	エポキシ当量比 (%)	32	—
	D に対するホウ素含有量(質量%)	0.4	0
	硬化剤(C)/促進剤	DICY/2E4MZ	DICY/2E4MZ
	重量 (g)	2.8/0.4	2.8/0.4
溶媒 (g)	エポキシ当量比 (%)	50	50
	MeOH		
	60		
溶液状態での加熱処理	DMF		
	80		
保存安定性(*)		50°C, 4hrs	—
保存安定性(*)		20 日 / 50°C	>20 日 / 50°C
硬化物	光透過率 (%)	91	93
	T _g (°C)	180	154
	吸水率 (%)	2	1.8

(*) 保存安定性において、“>”がついているものは、記載される日以上放置しても好適な流動性等が保持された事を示す。ついていないものは、記載される日に好適な流動性等が得られなくなった事を示す（判断は目視による）。

(実施例 1'4 ~ 1'6)

実施例 1'4 は、TD2090-60M を用いること、実施例 1'5 は、m-PDA

を用いること、実施例 16 は、2 E 4 M Z を用いること、それ以外は実施例 13 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作製した。得られた硬化物の評価結果を表 10 に示す。

表10

		実施例14	実施例15	実施例16
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂D	EXA9101	EXA9101	EXA9101
	重量 (g)	125	125	125
	エポキシ当量 (g/eq)	368	368	368
	アミンホウ酸塩	1a	1a	1d
	重量 (g)	5	5	5
	アミン含有量 (g)	2.34	2.34	2.34
	エポキシ当量比 (%)	32	32	32
	Dに対するホウ素含有量 (質量%)	0.4	0.4	0.4
	硬化剤(C)	TD2090-60M	m-PDA	2E4MZ
	重量 (g)	33.4	3.6	2
溶媒 (g)	エポキシ当量比 (%)	70	50	2phr ^(*)
	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
	80	80	80	80
溶液状態での加熱処理	MEK	MEK	MEK	MEK
	80	80	80	80
	50°C, 2hrs	50°C, 4hrs	50°C, 3hrs	
保存安定性		>50 日 / 25°C	10 日 / 25°C	>20 日 / 50°C
硬化物	光透過率 (%)	88	92	90
	T _g (°C)	162	162	188
	吸水率 (%)	1.6	1.7	1.8

(*) 表の実施例16のエポキシ当量の欄に記載されているのは配合量である。

(実施例 17)

実施例 17 は、ハイブロムビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピクロン 153-X (大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 396 g / eq、Br 含有率 4.8 %) 及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピクロン 850 を用いた以外は実施例 13 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作製した。得られた硬化物の評価結果を表 11 に示す。

(実施例 18)

実施例 18 は、テトラエチレンpentamin 縮合ホウ酸塩 2 d を用いること以外は実施例 17 と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作製した。得られた硬化物の評価結果を表 11 に示す。

表11

		実施例17	実施例18
エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂D1	153X	153X
	重量(g)	41.6	41.6
	エポキシ当量(g/eq)	396	396
	エポキシ樹脂D2	850	850
	重量(g)	58.4	58.4
	エポキシ当量(g/eq)	188	188
	Br含有量(質量%)	20	20
	アミンホウ酸塩	1d	2d
	重量(g)	7.2	8.2
	アミン含有量(g)	3.4	3.4
硬化剤(C)	エポキシ当量比(%)	30	30
	Dに対するホウ素含有量(質量%)	0.58	1.56
	重量(g)	DICY	DICY
溶媒	工ポキシ当量比(%)	4	4
	(g)	50	50
		MeOH 60 DMF 100	MeOH 60 DMF 100
溶液状態での加熱処理		50°C, 6hrs	50°C, 6hrs
保存安定性		>20日/50°C	>20日/50°C
硬化物	光透過率(%)	91	90
	T _g (°C)	227	251
	吸水率(%)	2.6	2.7

(実施例 19)

テトラエチレンペニタミン縮合ホウ酸塩 1 d 14.5 g をメタノール 33 g に溶かした溶液を攪拌しながら、MEK 33 g を滴下した。得た透明溶液にエピクロン 1121N-80M 125 g を加え、攪拌混合した後、80°Cで30分の溶液状態での加熱処理を行い、均一透明なエポキシ樹脂組成物溶液を得た。前記組成物溶液を用いて作製した硬化フィルムの動的粘弾性測定によりガラス転移温度は268°Cであった。続いて上記の組成物溶液を0.25 mm のアプリケーターを用いて銅箔（32ミクロン厚み）に塗装し、大気中2時間溶媒キャストを行った。引き続き、25°C、13時間真空乾燥して、硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化層を設けた銅箔を得た。未硬化塗膜層の厚みは約60 μm であった。前記塗装銅箔をガラスクロス樹脂成形板と重ねて、150°C、100 MPa の条件で熱プレスすることにより、銅貼積層板を作製した。得られた銅貼積層板を121°C水蒸気中で2時間処理した後、260°Cの半田浴に30秒浸漬する耐湿耐半田試験を行った。その結果、膨れ、気泡、クラックなどの発生のない良好な耐湿耐半田を示した。

(実施例 20)

テトラエチレンペニタミンホウ酸塩 1 d 10.8 g をメタノール 50 g に溶かした溶液を攪拌しながら、ジシアンジアミド (DICY) 6 g と DMF 50 g からなる溶液を滴下した。得た透明溶液にエピクロン 850 87.6 g 及びエピクロン 153X 62.4 g を加え、攪拌混合した後、50°Cで6時間の溶液状態での加熱処理を行い、均一透明なエポキシ樹脂組成物溶液を得た。前記組成物溶液を用いて作製した硬化フィルムの動的粘弾性測定によりガラス転移温度は230°Cであった。続いて上記の組成物溶液は実施例 19 と同様にして、銅張積層板を作製した。得られた銅貼積層板を121°C水蒸気中で2時間処理した後、260°Cの半田浴に30秒浸漬する耐湿耐半田試験を行ったところ、膨れ、気泡、クラックなどの発生のない良好な耐湿耐半田を示した。

産業上の利用の可能性

本発明で用いられるポリアミンホウ酸塩はアミン刺激臭が殆どなく、メタノ-

ルによく溶ける性質を有し、且つ効果的なエポキシ樹脂用硬化剤として用いられる。また、従来のように硬化特性の調整剤としてのホウ酸系化合物を添加した場合に比べてエポキシ樹脂組成物に含まれるホウ素含有量を高くすることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記ポリアミンホウ酸塩を硬化剤として用いることにより、極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与えることができる。また弾性率や強度といった力学物性、低線熱膨張係数や高温での高弾性率といった熱特性、更には優れた難燃性などを硬化物に付与することができる。

また、本発明のポリアミンホウ酸塩を用いた粉末状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、保存安定性と流通移送性にも優れている。

更に、本発明のポリアミンホウ酸塩をポットライフの長いエポキシ樹脂硬化剤と併用することによって得られる溶液状エポキシ樹脂組成物は、例えば積層板用材料として従来と同程度に優れた成形性、耐湿性及びプリプレグの保存安定性を有すると共に、ガラス転移温度、力学物性、熱特性、難燃性などが向上した耐熱性銅張積層板をもたらすことができる。

請求の範囲

1. 分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤として、分子中にアミノ基およびイミノ基のいずれか1個以上を有するポリアミン系化合物（A）と下記一般式（1）で表わされるホウ酸系化合物（B）とから得られるポリアミンホウ酸塩と、を必須成分として含有する、エポキシ樹脂組成物。



（式中、nは0～3までの整数、RはC_mH_{2m+1}のアルキル基であり、mは1～10の整数を表す。）

2. 前記エポキシ樹脂が、エポキシ当量100～1000である、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 前記ポリアミン系化合物（A）が、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン及び脂環族ポリアミンの少なくとも1つである、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

4. 前記ポリアミン系化合物（A）の窒素含有基と前記ホウ酸系化合物（B）のホウ素との含有比率が、モル比で1:1～1:6である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

5. 前記ポリアミンホウ酸塩が、前記エポキシ樹脂100質量部に対して4～120質量部含まれている、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

6. 前記ポリアミンホウ酸塩中のホウ素量が、前記エポキシ樹脂100質量部に対して0.2～10質量部である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

7. 前記エポキシ樹脂と前記ポリアミンホウ酸塩とを低級アルコールを含む溶媒

に均一に溶解してなる、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

8. エポキシ樹脂用硬化剤として、さらに前記ポリアミンホウ酸塩以外の硬化剤を含有する、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

9. 前記ポリアミンホウ酸塩以外の硬化剤が、ジシアンジアミド、芳香族ポリアミン、フェノールノポラック樹脂及びイミダゾール化合物から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

10. 請求項 7 に記載のエポキシ樹脂組成物を、溶液状態でゲル化しない範囲で加熱処理を行う工程を含む、非ゲル状のエポキシ樹脂組成物の製造方法。

11. 請求項 1 に記載の前記エポキシ樹脂又は前記樹脂を溶媒で希釈したエポキシ樹脂溶液中に前記ポリアミンホウ酸塩を均一に微分散する工程を含む、非ゲル状のエポキシ樹脂組成物の製造方法。

12. 請求項 10 又は 11 で得られる非ゲル状熱硬化性樹脂組成物を、その硬化反応を進めないように 100°C 以下の低温で乾燥し、溶媒を除去する工程を含む、エポキシ樹脂組成物の製造方法。

13. 請求項 12 で得られる固形状物を粉碎する工程を含む、粉末状のエポキシ樹脂組成物の製造方法。

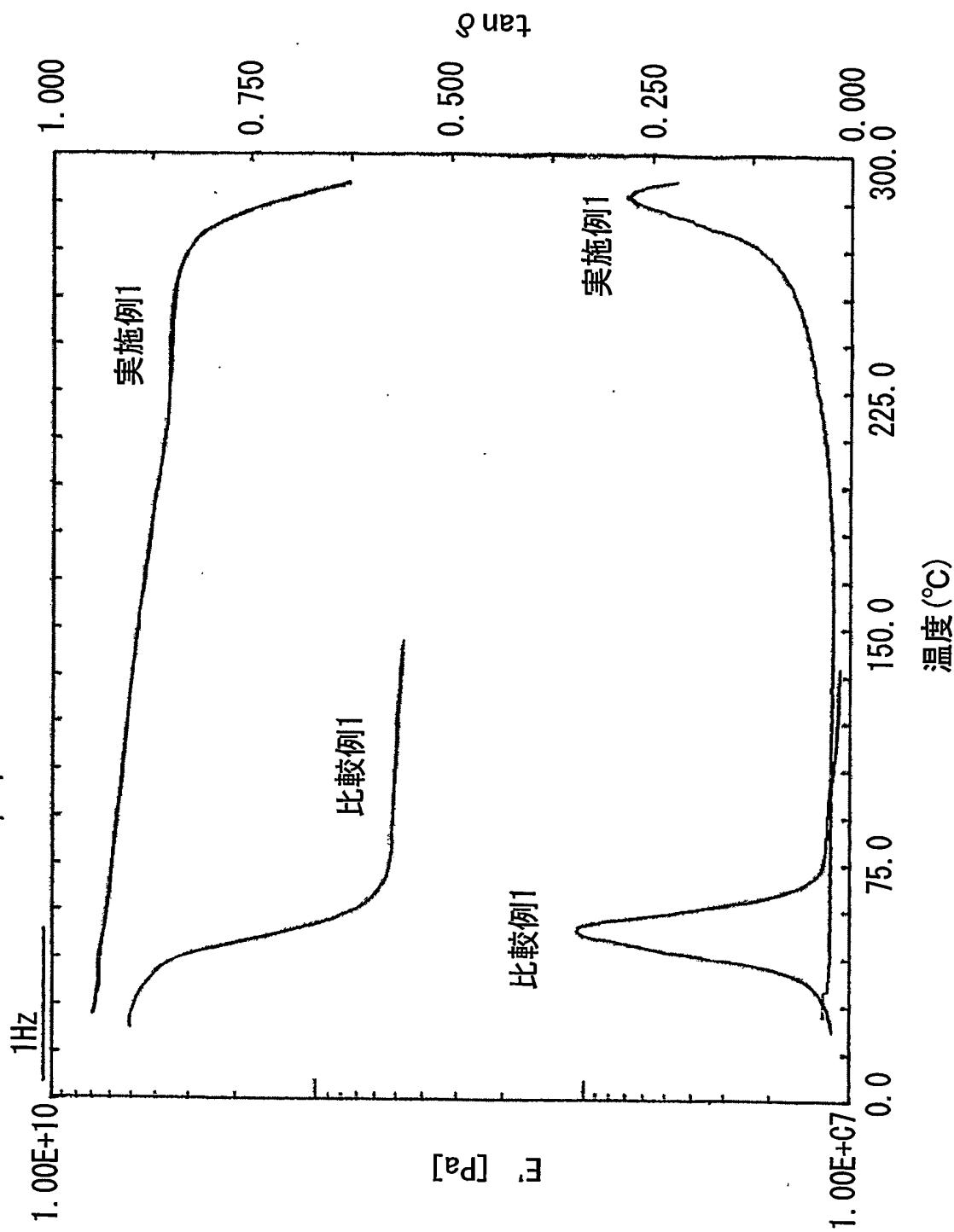
14. 請求項 13 で得られる粉末状のエポキシ樹脂組成物を加熱下に圧縮成形し、硬化させる工程を含む、成型物の製造方法。

15. 耐熱性基材シートの表面に、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設ける工程と、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせる工程と、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着してから前記未硬化塗膜層を硬化させる工程を含む、耐熱性積層シートの製造方法。

16. 耐熱性積層シートが銅張積層板である、請求項15の耐熱性積層シートの製造方法。

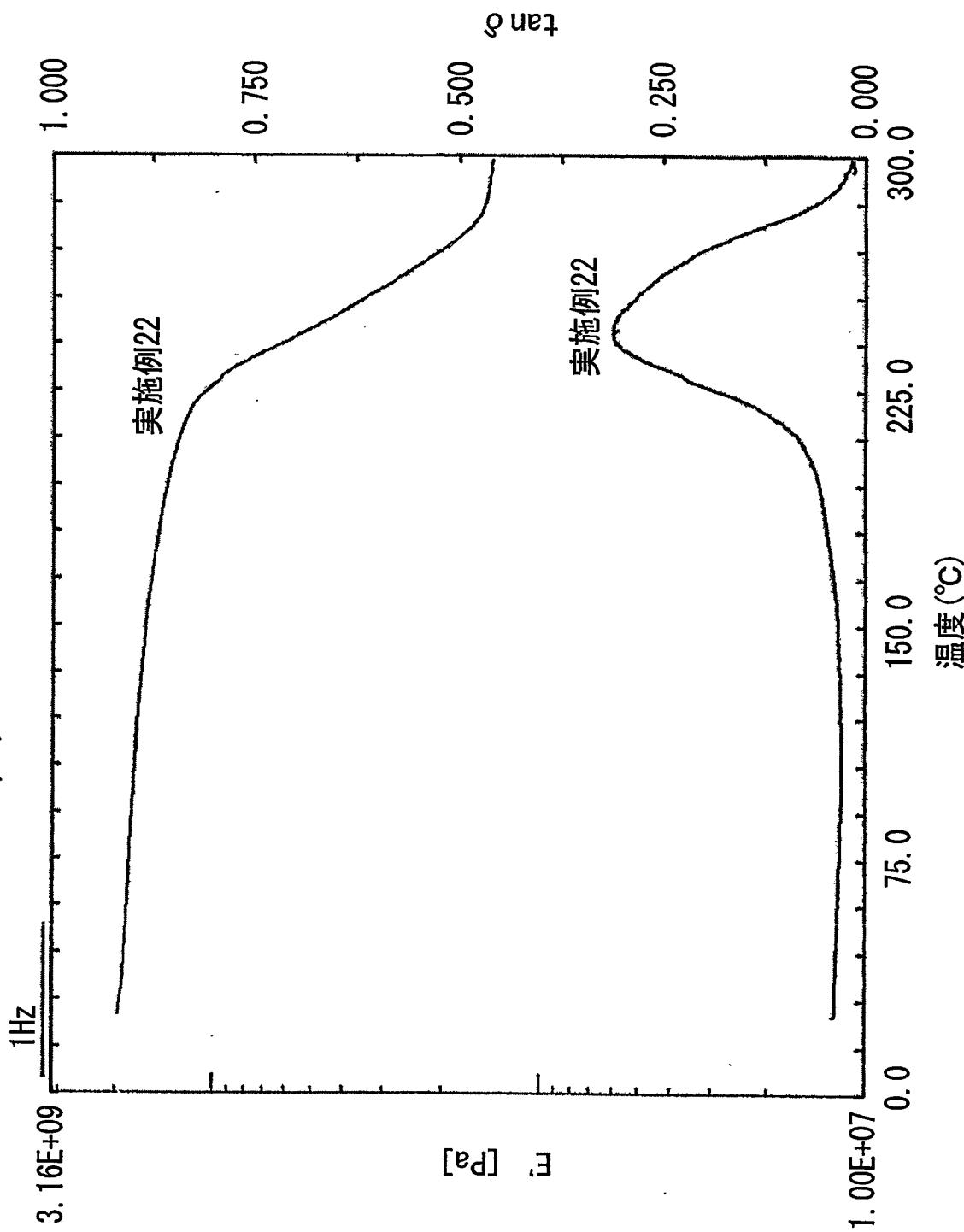
1/2

図1



2/2

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G59/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-292737 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 October, 2004 (21.10.04), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2002-338787 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 2003-201335 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 18 July, 2003 (18.07.03), Full text (Family: none)	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2004 (09.11.04)Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int C17 C08G59/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int C17 C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-292737 A (旭電化工業株式会社) 2004. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-338787 A (財団法人川村理化学研究所) 2002. 11. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-201335 A (財団法人川村理化学研究所) 2003. 07. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.11.2004

国際調査報告の発送日 07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
加賀 直人

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455